

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/03830
27.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月 1日

出願番号
Application Number:

特願2002-098901

[ST.10/C]:

[JP2002-098901]

出願人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

REC'D 23 MAY 2003

WIPO PCT

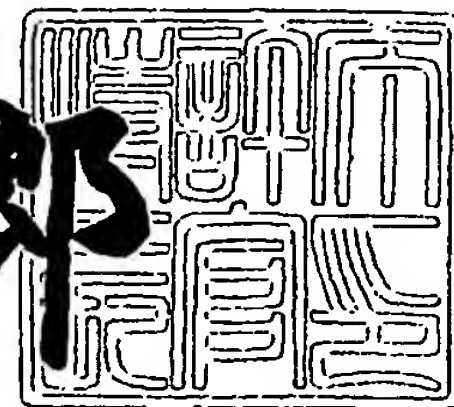
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033795

【書類名】 特許願

【整理番号】 22736B282

【提出日】 平成14年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08C 1/04

【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 近藤 肇

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トレッド用ゴム組成物として、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去した後に測定した固形成分中の総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%である天然ゴムラテックスを処理して得られる天然ゴムを含むゴム成分と、充填剤とを含有することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】 前記天然ゴムが、前記脱蛋白した天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離せずに凝固し、乾燥して得られるものである請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 3】 前記天然ゴムは、全ゴム成分中に 5 重量%以上含まれるものである請求項 1 又は 2 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 4】 充填剤が、カーボンプラック又はシリカから選ばれた少なくとも一種である請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤトレッド。

【請求項 6】 請求項 5 記載のトレッドを有することを特徴とする空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤに関し、詳しくは、耐摩耗性、低発熱性、耐チッピング性などに優れた天然ゴム含有ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

天然ゴムは機械的性質、低発熱性、耐摩耗性などに優れたゴムであることから、一般に、空気入りタイヤのトレッドには、天然ゴムが用いられることが多い。

ただし、天然ゴムは加工性が合成ゴムより劣っている。これは、原料となる天然ゴムラテックスの非ゴム分中に存在する蛋白質に含まれるポリペプチド結合を介してポリマー分子同士の絡み合いが増加し見かけの分子量が非常に大きくなり、ゴムのムーニー粘度上昇をもたらしたためである。

【0003】

このような天然ゴムの加工性を改良するため、例えば特開平6-329838号には、総窒素含有率が0.1%以下となるように高度に脱蛋白した天然ゴムが記載されている。また、最近では、医療用天然ゴム製品など特殊用途として、天然ゴムの脱蛋白技術についての多くの提案がされ、蛋白質などの非ゴム成分を高度に除去した天然ゴムは知られている（特開平8-143606号公報，特開平11-71408号公報，2000-19801号公報など）。

しかし、従来のように、ほぼ完全に蛋白質を取り除いたものは、加工性は向上するが、老化防止作用や加硫促進作用を有する非ゴム成分がほぼ完全に取り去られるために、従来の脱蛋白した天然ゴムを用いたゴム組成物においては、ゴム弾性率が低下し、老化特性が劣り、低発熱性の点でも悪影響を及ぼすという欠点があった。

【0004】

また、従来より、空気入りタイヤのトレッドゴムの耐摩耗性を改良する方法として、一般には、カーボンブラックの粒子径が小さく、かつストラクチャーの大きいものを使用することにより、カーボンブラックとポリマー間の相互作用を強め、ゴム補強性を向上させる手法や、カーボンブラックの配合量を多くする手法が知られている。

しかし、一般に充填剤を微粒子化することは低発熱性を悪化させる傾向にあり、また、カーボンブラックとポリマーの結合相、いわゆるカーボンゲルが増加して未加硫粘度が上昇し、このため加工性が著しく低下し、また配合ゴム中でのカーボンの分散度も低下して耐摩耗性が逆に低下するという問題点がある。

いずれにしても、従来の天然ゴムに充填剤を配合したゴム組成物においては、トレッドゴムの要求特性としての耐摩耗性、低発熱性、耐テアー性、耐カット・チッピング性などについて更なる向上を図ることは困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下、天然ゴムを用いたトレッド用ゴム組成物として、特に耐摩耗性、低発熱性、耐テアー性、耐カット・チッピング性において、一層優れた性能を有するゴム組成物、及びこれをトレッドに用いた空気入りタイヤを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究の結果、天然ゴムラテックスに含まれる蛋白質を一定範囲で部分分解することが上記課題を解決するのに有効であることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、トレッド用ゴム組成物として、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去した後に測定した固形成分中の総窒素含有量が0.12～0.30重量%である天然ゴムラテックスを処理して得られる天然ゴムを含むゴム成分と、充填剤とを含有することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物を提供するものである。

また本発明は、上記のゴム組成物を用いたトレッド及び空気入りタイヤを提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明においては、タイヤトレッド用ゴム組成物においては、天然ラテックスの脱蛋白処理により、特定範囲の総窒素含有量を含むように調整されたラテックスから得られた天然ゴムが用いられる。

本発明で用いられる前記天然ゴムは、脱蛋白処理を行ない、遠心分離により分解蛋白質を除去して測定した総窒素含有量が、固形成分中0.12～0.30重量%である天然ゴムラテックスを凝固して得られるゴムであることが必要である。原料となる天然ゴムラテックスは特に限定されず、フィールドラテックスや市販のラテックスなどを用いることができる。

本発明において、天然ゴムラテックスの脱蛋白化は公知の方法で行なうことが

できる。例えば、酵素を用いた分解処理方法、界面活性剤を用い繰り返し洗浄する方法、酵素と界面活性剤とを併用する方法、ナトリウムメトキシドを用いたエステル交換処理方法、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いたケン化法などがある。

【 0 0 0 8 】

ここで、酵素としては、プロテアーゼの他、ペプチターゼ、セルラーゼ、ペクチナーゼ、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ等を単独又は組み合わせて用いることができる。これらの酵素の酵素活性は $0.1 \sim 50 \text{ APU/g}$ の範囲が適当である。

蛋白分解酵素の添加量は、天然ゴムラテックス中の固形成分 100 重量部に対して $0.005 \sim 0.5$ 重量部、好ましくは $0.01 \sim 0.2$ 重量部の範囲で用いるのが適当である。蛋白分解酵素の添加量が上記範囲を下回ると、蛋白質の分解反応が不十分になるおそれがあるために好ましくない。一方、蛋白分解酵素を上記範囲を超えて添加すると脱蛋白化が進みすぎ目的の加工性と物性のバランスがとれなくなってしまう。

【 0 0 0 9 】

本発明において、蛋白分解処理を行なう際には、蛋白分解酵素と共に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性界面活性剤等を添加することができる。

本発明においては、上記の脱蛋白手法により、ラテックス固形分中の総窒素含有量が $0.12 \sim 0.30$ 重量%になるように調整される。

この窒素は、ポリペプチド結合の窒素に由来するものである。ポリペプチド結合の定量は赤外分光分析により蛋白質のポリペプチド結合による 3280 cm^{-1} の吸光度を測定することにより行なうことができる。ここで、総窒素含有量 0.12 重量%はポリペプチド結合をほぼ 80% 分解することを意味している。また、総窒素含有量 0.30 重量%はポリペプチド結合をほぼ 20% 分解することを意味している。

【 0 0 1 0 】

なお、上記総窒素含有量の測定においては、蛋白質分解処理後のラテックスを

そのまま直接乾燥したもの、もしくは酸凝固後乾燥したものは、ペプチド結合が分解していてもラテックス中に窒素成分が残存しているため、そのままケルダール法で総窒素含有量を求めても真の値より大きい。そこで、遠心分離処理することで分解した蛋白質を除去した後凝固、乾燥したサンプルをケルダール法によって総窒素含有量を求めることで、ペプチド結合分解率のメジャーとした。

本発明において、総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%以上の特定範囲の場合に限り、耐摩耗性や低発熱性の改良効果が発現する。これは、ポリペプチド結合の部分分解により、ゴム分子量が適度に低下して、微粒化充填剤のゴムへの分散性が向上し、耐摩耗性や低発熱性が高いレベルでバランスすることに起因すると考えられる。このような観点から総窒素含有量は 0.12～0.30 重量%であり、特に好ましくは 0.18～0.25 重量%である。また、ポリペプチド分解率としては 20～80%、特に 30～70%が好ましい。

【0011】

上記の如く脱蛋白処理された天然ゴムラテックスは、非ゴム成分を分離することなく、凝固することが好ましい。非ゴム成分を分離した場合には、耐老化特性が劣ることがある。前記処理ラテックスを凝固して得られたゴム成分は洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の通常の乾燥機を用いて乾燥することにより、本発明における天然ゴムを得ることができる。

【0012】

本発明のトレッド用ゴム組成物においては、ゴム成分として、前記特定の天然ゴムを少なくとも 5 重量%含むことが好ましい。この量が 5 重量%未満では所望の物性を有するゴム組成物が得られないことがある。ゴム成分中の該天然ゴムの好ましい含有量は 10 重量%以上である。

前記特定の天然ゴムと併用されるゴム成分としては、通常の天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレンーブタジエン共重合体 (SBR)、ポリブタジエン (BR)、ポリイソプレン (IR)、ブチルゴム (IIR)、エチレンープロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0013】

次に、本発明のゴム組成物において配合される充填剤は特に限定されるものではなく、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウムなど通常ゴム工業に用いられるものが使用できるが、この中では、カーボンブラック及びシリカが好ましい。

ここで、カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。このカーボンブラックとしては、例えば F E F, S R F, H A F, I S A F, S A F 等が挙げられる。好ましくはヨウ素吸着量 (I A) が 60 mg/g 以上で、かつ、ジブチルフタレート吸油量 (D B P) が 80 ミリリットル/100 g 以上のカーボンブラックである。このカーボンブラックを用いることにより、諸物性の改良効果は大きくなるが、特に、耐摩耗性に優れる H A F, I S A F, S A F が好ましい。

また、シリカとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。例えば湿式シリカ (含水ケイ酸), 乾式シリカ (無水ケイ酸), ケイ酸カルシウム, ケイ酸アルミニウム等が挙げられるが、中でも破壊特性の改良効果並びにウェットグリップ性及び低転がり抵抗性の両立効果が最も顕著である湿式シリカが好ましい。

【 0 0 1 4 】

この充填剤の配合量は、ゴム成分 1 0 0 重量部に対し、3 0 ~ 1 2 0 重量部の範囲、さらに 4 0 ~ 8 0 重量部が好ましい。

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、シランカップリング剤などを含有させることができる。

本発明における前記ゴム組成物からなるトレッドを有する空気入りタイヤにおいては、トレッドゴムの耐摩耗性、低発熱性、耐テアー性などを著しく向上させることができる。

【 0 0 1 5 】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各種測定は、下記の方法に従って行なった。

(1) ラテックス中の総窒素含有量の測定

測定の対象となるラテックスを、ラテックスセパレーター S L P - 3 0 0 0 (齊藤遠心機工業製) を用いて、回転数 7 5 0 0 r p m で遠心分離により分解した蛋白質を除去した後、酸凝固し乾燥して得られた固形成分をサンプルとして精秤し、ケルダール法によって総窒素含有量を測定し、固形成分量に対する割合 (重量 %) として求めた。

(2) 天然ゴムのムーニー粘度

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準じ、1 0 0 ° C にてムーニー粘度 [M L ₁₊₄ / 1 0 0 ° C] を測定した。

【 0 0 1 6 】

(3) タイヤの性能試験

トレッドに各種ゴムを用いて、タイヤサイズ 1 1 R 2 2 . 5 の重荷重用タイヤを試作し、下記により、耐摩耗性、低発熱性及び耐テアー性を評価した。

(a) 耐摩耗性

実車にて一般道路を 5 0 0 0 0 k m 走行後、トレッド部分の残溝により摩耗 1 m m 当たりの走行距離を算出し、比較例 2 のタイヤの値を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きいほど耐摩耗性が良好である。

(b) 低発熱性

上記作成したタイヤを使用してドラムにて 8 0 k m / h で走行させて、転がり抵抗を測定し、比較例 2 のタイヤの値を 1 0 0 として指数表示した。指数が大きい程、低発熱性に優れる。

(c) 耐テアー性

上記作成し耐摩耗性テストを行ったタイヤで、ブロック溝底に発生した亀裂を目視し、下記評価基準で評価した。

◎ : 目視で亀裂は認められなかった。

○ : 微小な亀裂は認められたが、亀裂の進展は認められなかった。

×：亀裂が進展し、亀裂同士が連結しているのが認められた。

【0017】

＜天然ゴムの製造方法＞

製造例 1

(1) 天然ゴムラテックスのペプチド結合分解工程

水 1.36 g にアニオン系界面活性剤〔花王(株)製「デモール」(商標)、界面活性剤濃度は 2.5 重量%〕24.7 ml、プロテアーゼ(ノボザイムズ製「アルカラーゼ 2.5 L、タイプ DX」) 0.06 g を加えて混合し、溶解(I)を調製した。

次に、固形分 20 重量%の天然ゴムラテックス 1000 g をウォーターバス中にて 40℃の恒温とし、攪拌しながら、溶解(I)を滴下し、5 時間同温度で攪拌を続け、天然ゴムラテックス(A)を得た。

(2) 凝固・乾燥工程

酸凝固して得られたゴム分を、130℃に設定されたドラムドライヤーを 5 回通過させ、その後真空乾燥機にて 40℃で 8 時間乾燥して天然ゴム(a)を製造した。

【0018】

製造例 2

製造例 1 において、プロテアーゼの代わりに製造例 2 はペプチターゼ(萬邦通商製「デビトラーゼ」)を用い、天然ゴムラテックス(B)を得、酸凝固・乾燥し天然ゴム(b)を製造した。

製造例 3

製造例 1 においてプロテアーゼの添加量、天然ゴムラテックスとの攪拌時間を表 2 に示す条件に変え、天然ゴムラテックス(C)を得、酸凝固・乾燥し天然ゴム(c)を製造した。

製造例 4

製造例 1 と同様にして、天然ゴムにペプチド結合分解工程で得た天然ゴムラテックス(A')を、さらに、ラテックスセパレーター SLP-3000(齊藤遠心機工業製)を用いて、回転数 7500 rpm で遠心分離した後に、凝固・乾燥

工程を経て天然ゴム（d）を製造した。

【0019】

製造例 5

製造例 1 において、ペプチド結合分解工程を経ずに直接凝固・乾燥して天然ゴム（e）を得た。

上記製造例 1～5 の各凝固直前のラテックスについて固形成分中の総窒素含有率、及び得られた天然ゴム（a）～（e）について、ムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）を測定した。結果を第 1 表に示す。

【0020】

【表 1】

第1表					
製造例による天然ゴム	a	b	c	d	e
	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
脱蛋白酵素 ; 種類 ; 量	プロテアーゼ 0.06g	ペプチターゼ 0.06g	プロテアーゼ 0.9g	プロテアーゼ 0.04g	—
脱蛋白処理時間 (時間)	5	5	8	5	—
脱蛋白後の遠心分離処理	なし	なし	なし	有り	なし
ムーニー粘度(ML ₁₊₄ , 100℃)	65	66	52	67	73
遠心分離後の総窒素含有率(%)	0.16	0.19	0.015	0.17	0.47

【0021】

実施例 1～3 及び比較例 1, 2

製造例 1～5 で得られた第 1 表に示す各種類の天然ゴムを用い、第 2 表に示す配合処方で常法により混練りを行ないゴム組成物を調製した。

【0022】

【表 2】

第2表	
配合組成	重量部
天然ゴム	100
カーボンブラックISAF	60
老化防止剤6C ^{*1}	1
ステアリン酸	2
亜鉛華	4
加硫促進剤CZ ^{*2}	1
硫黄	1.5

【0023】

* 1 老化防止剤 6 C : N - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン

* 2 加硫促進剤 C Z : N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアゾリルスル フェンアミド

上記の各ゴム組成物を、トレッドゴムに用いて、11R22.5のタイヤを試作し、前記の方法にて試験を行ない、耐摩耗性、低発熱性及び耐テアー性を評価した。その結果を第3表に示す。

【0024】

【表3】

第3表					
タイヤトレッドゴム組成物の評価	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2
製造例による天然ゴム	a	b	c	d	e
耐摩耗性 (指数)	108	107	95	105	100
低発熱性 (指数)	109	107	96	106	100
耐テアー性	◎	◎	○	○	○

【0025】

上記において、本発明における実施例1～3のタイヤは、脱蛋白後の総窒素含有量が本発明の範囲である0.12～0.30重量%にあるものであり、比較例1, 2に比べれば、耐摩耗性及び低発熱性は共に著しく優れていることがわかる。特に脱蛋白後の遠心分離を行なわなかったゴムを用いた実施例1, 2のタイヤにおいては、さらに耐テアー性も著しく優れている。

なお、比較例1のタイヤに用いたゴムは、総窒素含有量が0.015重量%の高脱蛋白の天然ゴム(c)であり、比較例2のゴムは脱蛋白処理なしの天然ゴム(e)を用いたものであるが、いずれの場合も本発明の効果は得られていない。

【0026】

【発明の効果】

本発明における部分脱蛋白した特定天然ゴムをトレッドゴムに用いた空気入りタイヤは、耐摩耗性及び低発熱性の向上効果が著しく、また、耐テアー性についても優れた効果を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トレッドの耐摩耗性、低発熱性、耐テアー性、耐カット・チッピング性などが改良される天然ゴム含有組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供すること。

【解決手段】 トレッド用ゴム組成物として、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理を行ない、遠心分離により蛋白質分解物を除去した後に測定した固形成分中の総窒素含有量が0.12～0.30重量%である天然ゴムラテックスを処理して得られる天然ゴムを含むゴム成分と、充填剤とを含有することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名 株式会社ブリヂストン